

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002381

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/545,488
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

12.5.2005

PA 1250490

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

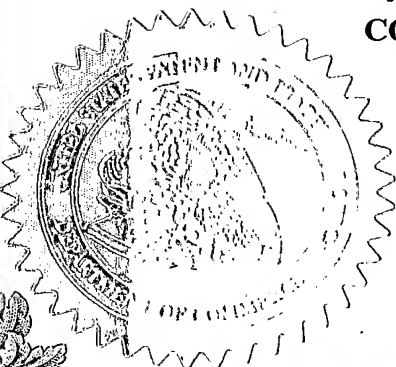
November 23, 2004

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/545,488

FILING DATE: February 19, 2004

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



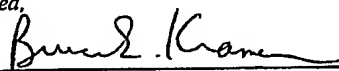
Trudie Wallace
TRUDIE WALLACE
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Hirotooshi KAMATA		Kawasaki,	JAPAN
Katsutoshi MORINAKA		Fukushima,	JAPAN
Hiroshi UCHIDA		Kawasaki,	JAPAN
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max) OXETANE COMPOUND CONTAINING (METH)ACRYLOYL GROUP AND PRODUCTION METHOD THEREOF			
CORRESPONDENCE ADDRESS Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below: WASHINGTON OFFICE 23373 CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Japanese Language Specification	Number of Pages <u>8</u>	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____	
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets <u>2</u>	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____	
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> FILING FEE AMOUNT (\$) \$160.00 </div>	
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.			
<input checked="" type="checkbox"/> No. <input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____			

Respectfully submitted,

SIGNATURE



DATE February 19, 2004

TYPED or PRINTED NAME

Bruce E. Kramer

REGISTRATION NO. 33,725

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P79896

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Hirotooshi KAMATA		Kawasaki,	JAPAN
Katsutoshi MORINAKA		Fukushima,	JAPAN
Hiroshi UCHIDA		Kawasaki,	JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

OXETANE COMPOUND CONTAINING (METH)ACRYLOYL GROUP AND PRODUCTION METHOD THEREOF

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Japanese Language Specification Number of Pages 8 ☐ CD(s), Number _____
- ☒ Drawing(s) Number of Sheets 2 ☐ Other (specify) _____
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE Bruce E. Kramer

DATE February 19, 2004

TYPED or PRINTED NAME Bruce E. Kramer

REGISTRATION NO. 33,725

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P79896

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】 明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、(メタ) アクリロイル基を有する新規なオキセタン化合物及びその製造方法に関する。本発明のオキセタン化合物は、他のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合性が高く、側鎖に開環重合反応及び付加反応等の種々の反応に利用できるオキセタニル基を有する種々のアクリル共重合体の合成に利用できる。

【背景技術】

【0002】

オキセタン化合物は、炭素-酸素間の結合が分極しており、高い反応性を示す四員環のエーテル化合物である。該化合物は、特に光カチオン重合、熱カチオン重合において重合速度が速く、雰囲気中の酸素の影響をほとんど受けないというエポキシ系化合物にはない優れた特性を有している。

また、エポキシ化合物が変異原性を有するのに対し、オキセタン化合物は人体に対する安全性が高いことも大きな特長である。

【0003】

近年、カチオン重合以外の開環反応の研究が進み、例えば、工業材料、Vol. 49, No. 6, p 53-60 (2001) (非特許文献1) には、オキセタン化合物とアシルハライド化合物、チオール化合物、フェノール化合物またはカルボン酸との反応が例示され、新しい熱硬化性樹脂の可能性が示唆されており、産業上の利用も今後拡大するものと期待されている。

【0004】

その他にも多くのオキセタン化合物が報告されている。例えば、エポキシ樹脂の代替を目的として、ビスフェノール骨格を有するオキセタン化合物 (特開平11-130766号公報; 特許文献1)、フルオレン骨格を有するオキセタン化合物 (特開2000-336082号公報; 特許文献2)、ノボラック骨格を有する化合物 (特開2000-336133号公報; 特許文献3)、ナフタレン骨格を有するオキセタン化合物 (特開2001-31664号公報; 特許文献4)、ピフェニル骨格を有する多官能オキセタン化合物 (特開2001-31665号公報; 特許文献5) が開示されている。

【0005】

また、ビニル系共重合体の側鎖にオキセタニル基を導入する目的で、エチレン性不飽和基を有するオキセタン化合物 (特開平7-17958号公報; 特許文献6、特開2000-26444号公報; 特許文献7) が開示されている。

【0006】

【特許文献1】 特開平11-130766号公報

【特許文献2】 特開2000-336082号公報

【特許文献3】 特開2000-336133号公報

【特許文献4】 特開2001-31664号公報

【特許文献5】 特開2001-31665号公報

【特許文献6】 特開平7-17958号公報

【特許文献7】 特開2000-26444号公報

【非特許文献1】 工業材料, Vol. 49, No. 6, p 53-60 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、これらのエチレン性不飽和基を有するオキセタン化合物は、エチレン性不飽和基がアルケニルエーテルであるため、ラジカル重合性のモノマーとして最も一般的なアクリロイル基またはメタアクリロイル基 (以下、本明細書では両基を一括して「(メタ) アクリロイル基」という。) を有する化合物との共重合性が悪く、効率良くビニル系もしくは

はアクリル系共重合体の側鎖にオキセタニル基を導入することは困難であった。

したがって、本発明は、(メタ) アクリロイル基を有する化合物との共重合性に優れる、新規なオキセタン化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

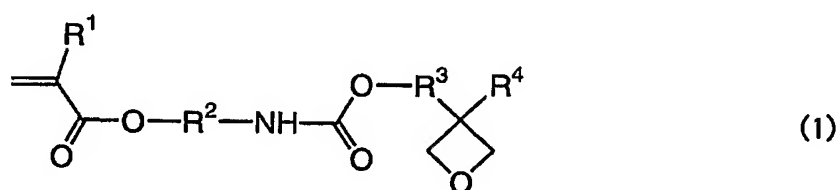
本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、(メタ) アクリロイル基含有イソシアネート化合物と、水酸基含有オキセタン化合物を反応させることにより、(メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物を容易に製造することができることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、以下に示す1～4の(メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物及びその製造方法に関する。

1. 下記式(1)

【化1】

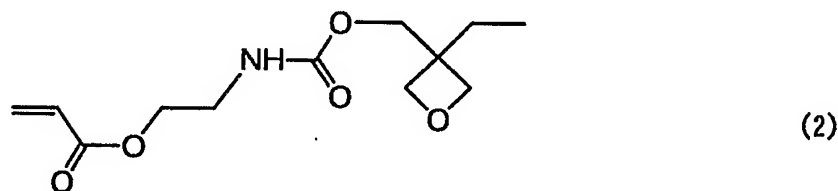


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される(メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物。

2. 下記式(2)

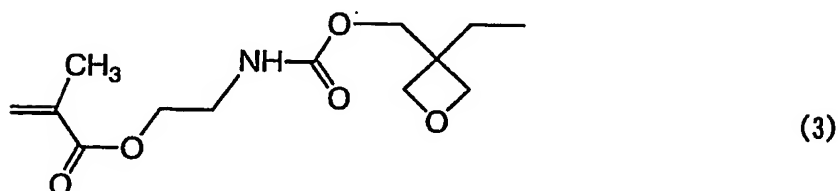
【化2】



で示される化合物である前記1記載の(メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物。

3. 下記式(3)

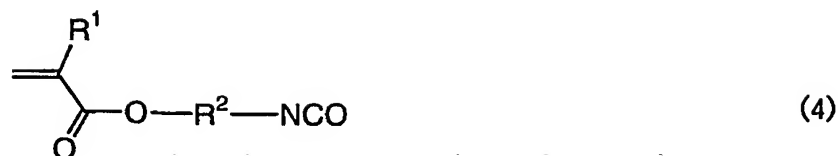
【化3】



で示される化合物である前記1記載の(メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物。

4. 式(4)

【化4】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数1～10のアルキレン基を表す。)

で示される(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式(5)

【化5】



(式中、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数が1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、他のエチレン不飽和化合物との共重合性が高いので、種々のアクリル共重合体の合成に利用でき、エポキシ樹脂の代替として期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

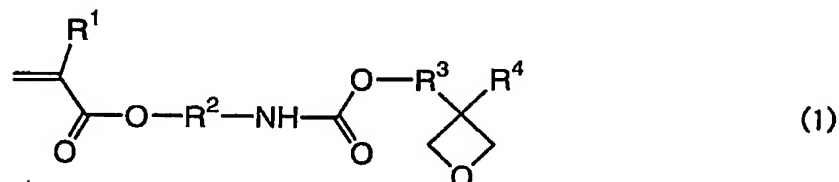
【0011】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. (メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は下記式(1)

【化6】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される。

【0012】

R^1 は水素原子またはメチル基を表すが、 R^1 が水素原子の場合はラジカル重合速度が速い。一方、 R^1 がメチル基の場合は水素原子の場合より化合物の安定性が増し、取扱いが容易となる。

【0013】

R^2 は炭素数が1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。 R^2 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基、2-エチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、2,3-ジメチルプロピレン基、3-エチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、1,1,3-トリメチルプロピレン基、1,1-ジメチルブチレン基、1,1,6-トリメチルヘプチレン基、

ン基等が挙げられるが、これらの中でも原料入手の容易性からエチレン基が特に好ましい。

【0014】

R³は炭素数が1～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示される。これらの中でも、原料入手の容易性から特にメチレン基及びエチレン基が好ましい。

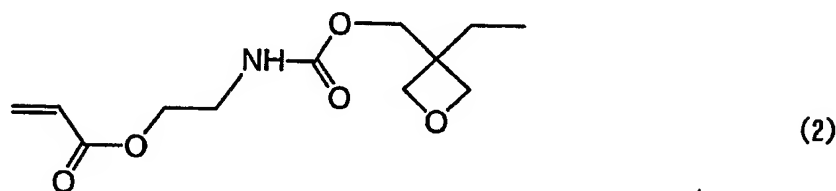
【0015】

R⁴は炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基が挙げられる。これらの中でも原料入手の容易性から特にメチル基及びエチル基が好ましい。

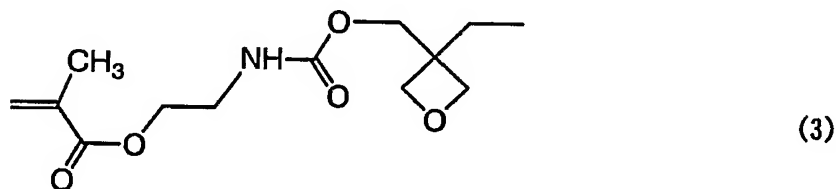
【0016】

式(1)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の中でも、特に好ましい化合物として、下記式(2)及び式(3)

【化7】



【化8】



で示される化合物が挙げられる。

【0017】

2. (メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法

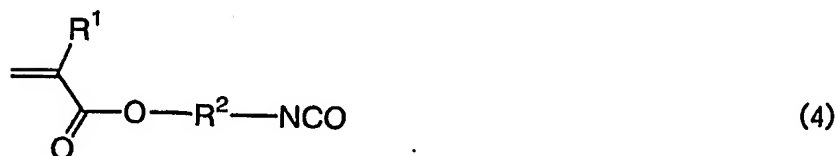
本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と、水酸基含有オキセタン化合物を反応させることにより得られる。

【0018】

2-1. (メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物

本発明に用いられる(メタ)アクリロイル基イソシアネート化合物は式(4)

【化9】



で示される。

R¹は式(1)のR¹と同じであり、水素原子またはメチル基を表し、R²も式(1)のR²と同じ炭素数1～10のアルキレン基を表す。

【0019】

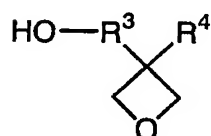
式(4)で示される化合物の具体例としては、1-(メタ)アクリロイルオキシメチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルイソシアネート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルイソシアネート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-エチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-エチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル-エチルイソシアネート等が挙げられる。

【0020】

2-2. 水酸基含有オキセタン化合物

本発明に用いられる水酸基含有オキセタン化合物は式(5)

【化10】



(5)

で示される。

R³は式(1)のR³と同一の炭素数が1~6のアルキレン基を表し、R⁴は式(1)のR⁴と同一の炭素数1~6のアルキル基を表す。

【0021】

式(5)で示される化合物の具体例としては、3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン等を挙げることができる。

【0022】

2-3. 製造方法

(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、式(4)で示される(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と、式(5)で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させて得られる。

反応の触媒として、公知のウレタン結合形成触媒が使用できる。具体例としては、3級アミン(トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン等)及び有機スズ化合物(ジブチルスズジラウレート、オクチル酸スズ等)が挙げられる。

【0023】

反応溶媒としては、イソシアネート基と不活性な有機溶媒であればいずれも使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0024】

反応温度としては、一般に0~120℃であり、好ましくは20~100℃、より好ましくは30~80℃である。0℃未満では反応が非常に遅くなり、また120℃を超えると重合を引き起こすため好ましくない。

【0025】

反応時のモル比としては、イソシアネート化合物：オキセタン化合物=1：0.90~

1. 10、より好ましくは1:0.95~1.05である。0.90未満では、アクリル共重合体の原料としたときの保存安定性が低下する。また、1.10を超えるとオキセタン化合物が過剰に残存するため、アクリル共重合体の原料としたときに特性を低下させるので好ましくない。

【0026】

3. その他

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物には、その熱安定性を改善するため、ラジカル重合禁止剤を加えて保存することが好ましい。ラジカル重合禁止剤の具体例としては、ベンゾキノン、フェノール、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノチアジン等を挙げることができる。

【実施例】

【0027】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、製品の純度は以下に示す高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0028】

カラム: Shodex 5C84E (昭和電気(株)製)、
 溶離液組成: アセトニトリル/水=2/1 (体積比) 2mM テトラn-ブチルアンモニウムパークロレート、
 ポンプ: LC-10AD (島津製作所)、
 溶離液流速: 1.0ml/分、
 温度: 40℃、
 検出器: UV検出器 SPD-M10AVP (島津製作所)、
 検出波長: 210nm。

【0029】

実施例1:

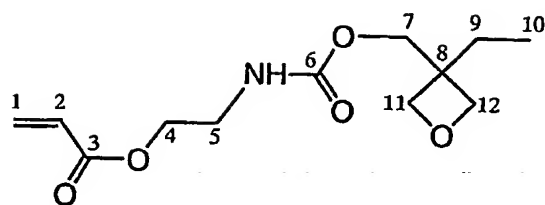
2-アクリロイロキシエチルイソシアネート(昭和電気(株)製) 10.0g (70.9mmol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(宇部興産(株)製、商品名: エタナコールEHO) 8.24g (70.9mmol)、ジブチルスズジラウレート(東京化成(株)製) 0.04g、酢酸エチル44.5gを容量100mlの4つ口フラスコに仕込み、温度計、冷却管を付し、55℃にオイルバスで加熱した。攪拌はマグネチックスターにて行なった。4時間反応後、赤外分光光度計(日本分光(株)製 FT-IR/8000)(以下「FT-IR」という。)を用いてイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認した後、上記反応液を2回脱塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。さらに、酢酸エチルをエバポレーター、真空ポンプを用いて除き、純度94.9%の粗精物14.68gを得た。

上記粗精物5.0gをシリカゲル(商品名ワコーゲル C-200 和光純薬工業(株)製)を用いたカラムクロマトグラフィーにて、n-ヘキサン: 酢酸エチル=2:1 (体積比)の溶媒組成にて精製、濃縮した後、高速液体クロマトグラフィー(以下、LCと略記する。)により精製し、純度98.0%の精製物を得た。

【0030】

得られた精製物を核磁気共鳴分析装置(日本電子(株)製 JNM-AL400)(以下「NMR」という。)を用いて、重クロロホルム中にて¹³C-NMRのスペクトル測定を行った。その¹³C-NMRチャートを図1に示す。また、チャートについてピークの帰属を行い、前記精製物は式(6)で示されることを確認した。

【化11】



(6)

【0031】

図1のチャートピークとその帰属結果を以下に示す。

- 9. 0 ppm: 10のメチル基の炭素原子,
- 27. 7 ppm: 9のメチレン基の炭素原子,
- 41. 0 ppm: 5のメチレン基の炭素原子,
- 43. 5 ppm: 8の4級炭素原子,
- 64. 4 ppm: 4のメチレン基の炭素原子,
- 67. 6 ppm: 7のメチレン基の炭素原子,
- 78. 6 ppm: 11, 12のメチレン基の炭素原子,
- 128. 7 ppm: 1の炭素原子,
- 132. 3 ppm: 2の炭素原子,
- 157. 2 ppm: 6のカルボニル基の炭素原子,
- 166. 8 ppm: 3のカルボニル基の炭素原子。

【0032】

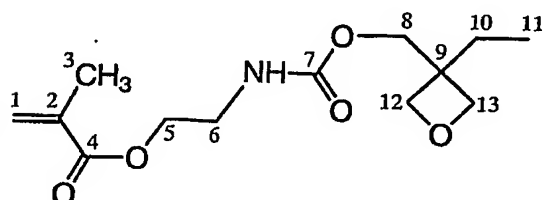
実施例2:

2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製 商品名カレンズM OI) 17.15 g (111 mmol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 12.85 g (111 mmol)、ジブチルスズジラウレート 0.06 g 及び酢酸エチル 70.0 g を容量200 ml の4つ口フラスコに仕込み、温度計、冷却管を付し、5℃にオイルバスで加熱した。攪拌はマグネチックスタラーにて行なった。6時間反応後、FT-IRによりイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認した後、上記反応液を2回脱塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。さらに、酢酸エチルをエバポレーター、真空ポンプにより除き、純度94.9%の粗精物28.06 gを得た。

得られた粗精物5.0 gを実施例1と同様にして精製し、純度98.3%の精製物を得た。

得られた精製物について¹³C-NMRを測定した。その¹³C-NMRチャートを図2に示す。チャートについてピークの帰属を行い、得られた精製物は式(7)で示されることを確認した。

【化12】



(7)

【0033】

図2のチャートピークとその帰属を以下に示す。

- 8. 1 ppm: 11のメチル基の炭素原子,
- 18. 3 ppm: 3のメチル基の炭素原子,
- 26. 8 ppm: 10のメチレン基の炭素原子,
- 40. 2 ppm: 6のメチレン基の炭素原子,

- 42. 7 ppm: 9の4級炭素原子,
- 63. 6 ppm: 5のメチレン基の炭素原子,
- 66. 7 ppm: 8のメチレン基の炭素原子,
- 77. 7 ppm: 12, 13のメチレン基の炭素原子,
- 125. 9 ppm: 1の炭素原子,
- 135. 7 ppm: 2の炭素原子,
- 156. 3 ppm: 7のカルボニル基の炭素原子,
- 167. 1 ppm: 4のカルボニル基の炭素原子。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】 実施例1の化合物を ^{13}C -NMRで測定したチャートを示す。

【図2】 実施例2の化合物を ^{13}C -NMRで測定したチャートを示す。

【書類名】 図面
【図 1】

